

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-288728

(43)Date of publication of application : 19.10.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 4/92

(21)Application number : 10-087509

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO
LTD

(22)Date of filing : 31.03.1998

(72)Inventor : YASUMOTO EIICHI
GYOTEN HISAAKI
UCHIDA MAKOTO
SUGAWARA YASUSHI
FUNAKOSHI YASUTOMO
NAKAGAWA KOJI
MATSUMOTO TOSHIHIRO

(54) ELECTRODE FOR FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a simple and high-performance electrode for a high polymer electrolyte fuel cell and its manufacturing method where a solvent, a surfactant, and a cellulating material are not used.

SOLUTION: This electrode is formed by adhering electrostatically charged electrode catalyst powder 1 to at least one side of a high polymer electrolyte film 3, or by adhering the electrostatically charged electrode catalyst powder 1 to a porous conductive electrode substrate. Alternatively, the electrode is formed by spraying the electrode catalyst powder 1 together with carrier gas N₂ on at least one side of the high polymer electrolyte film 3. Thus, the manufacturing method of the electrode for the fuel cell is provided.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.08.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 21.01.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3466082

[Date of registration]	29.08.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	2003-02513
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	17.02.2003
[Date of extinction of right]	

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-288728

(43) 公開日 平成11年(1999)10月19日

(51) Int.Cl.⁶
H 0 1 M 4/86
4/88
4/92

識別記号

F I
H 0 1 M 4/86
4/88
4/92

Z
K

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平10-87509
(22) 出願日 平成10年(1998) 3 月31日

(71) 出願人 000005821
松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地
(72) 発明者 安本 栄一
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 行天 久朗
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(72) 発明者 内田 誠
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 松田 正道

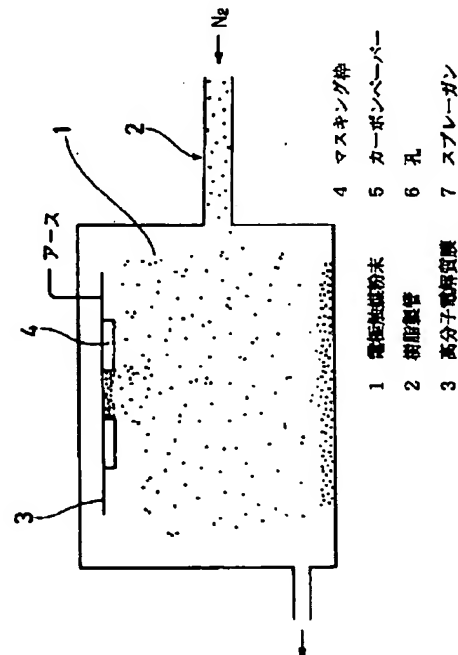
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 燃料電池用電極とその製造法

(57) 【要約】

【課題】 高分子電解質型燃料電池の電極として、溶剤や界面活性剤、造孔材を用いず、簡便でしかも高性能な電極とその電極の製造方法を実現すること。

【解決手段】 高分子電解質膜3の少なくとも一方の面に、静電的に帯電させた電極触媒粉末1を付着させ電極を形成し、あるいは多孔質導電性電極基材上に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着させ電極を形成し、あるいは高分子電解質膜3の少なくとも一方の面に、電極触媒粉末1をキャリアガスN₂と共に吹き付け電極を形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着して形成した電極であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 多孔質導電性電極基材上に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着して形成した電極であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 3】 高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けて形成した電極であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 4】 多孔質導電性電極基材上に、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けて形成した電極であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 5】 前記電極触媒粉末が静電的に帯電していることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の燃料電池用電極。

【請求項 6】 前記電極触媒粉末が貴金属触媒を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、のいずれか一つを含んでなることを特徴とする請求項 1

～5 のいずれかに記載の燃料電池用電極。

【請求項 7】 前記電極触媒粉末が、高分子電解質のコロイド状分散液と貴金属を担持した炭素微粉末を混合後、乾燥して作成されたものであることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の燃料電池用電極。

【請求項 8】 高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着させ電極を形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 9】 多孔質導電性電極基材上に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着させ電極を形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 10】 高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付け電極を形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 11】 多孔質導電性電極基材上に、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付け電極を形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 12】 前記電極触媒粉末が静電的に帯電していることを特徴とする請求項 10 又は 11 に記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 13】 前記電極触媒粉末は、貴金属を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、のいずれか一つを含んでなることを特徴とする請求項 8～12 のいずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 14】 前記電極触媒粉末が、高分子電解質のコロイド状分散液と貴金属を担持した炭素微粉末を混合後、乾燥したものであることを特徴とする請求項 8～1

2 のいずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 15】 熱的に前記高分子電解質膜と前記電極を接合する工程を付加したことを特徴とする請求項 8～14 のいずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 16】 前記高分子電解質膜が、少なくとも一方の面に前記高分子電解質の溶液を塗布してなることを特徴とする請求項 15 に記載の燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質型燃料電池の電極とその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子電解質型燃料電池の電極としては、一般的に貴金属を担持した炭素微粉末を多孔質導電性電極基材上に形成したものが用いられる。通常これらの電極の形成方法としては貴金属を担持した炭素微粉末をイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を用いてインク化しスクリーン印刷法や転写法を用いて基材上に成形するのが一般的である。近年、安全性と作業性の観点から有機溶媒系に変えて水系の溶媒を用いて電極用のインクを作製することも行われてきている。しかしながら、どちらの溶媒を用いても、インク化には貴金属を担持した炭素微粉末の分散度を上げるために非イオン性あるいはイオン性の界面活性剤を添加したり、電極内のガス拡散が妨げられないように、予めインク中に造孔材を加え、成形後焼成してミクロ的な細孔を電極内に存在させるなどの対策がとられている。さらに、撥水性の観点からはポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を担持した炭素粉末等を混合して、電極の撥水性を高めて用いることが多い。これとは別に電極触媒粉末をスラリー化して、樹脂製のシート上にドクターブレード法等を用いて電極をシート化して用いる方法もある。また、電極と高分子電解質膜との接合体としてはこのようにして作製された電極と高分子電解質膜をホットプレスなどの方法を用いて接合したものが用いられてる。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の高分子電解質型燃料電池の電極には、貴金属を担持した炭素粉末をインク化して形成するため、何らかの溶媒を使用しなければならない。溶媒として有機溶媒を用いる場合には、安全性の観点から問題があり、有機溶媒の揮発性等を考慮して排気装置を用いるなどの対策を取る必要がある。また、電極作成後、溶媒や界面活性剤が電極中に残存して燃料電池の性能を低下させる可能性がある。これに対して、水系の溶媒を用いる場合は安全性の点では有機溶媒に比べ向上するが、有機溶媒と同様、界面活性剤が残存し、電池性能を低下させる恐れがある。さらに溶媒を用いる場合は、印刷後必ず乾燥という工程を入れる必要がある。また、これらの電極は、造孔材を

入れなければガス拡散が悪くなるため、どちらの場合もガス拡散を円滑にするために造孔材を入れるのが一般的であり、電極形成後、造孔材を取り去る必要がある。造孔材を取り去るためには、形成した電極を一度焼成するあるいは洗浄することが必要となり、電極の製造工程がより複雑になる。また、本来電極層は高分子電解質膜側に直接塗布する方が電極反応面積の拡大の観点からは有効である。しかしながら、高分子電解質膜上に電極を印刷法によって形成することは、高分子電解質膜の膨潤性、膜のチャック性の観点から非常に難しい。

【0004】このように高分子電解質型燃料電池の電極としては、安全性や電池性能の観点から溶剤や界面活性剤を用いず、ガス拡散のための造孔材等も用いることなく、簡便でしかも高性能な電極とその電極触媒の製造方法が強く望まれている。

【0005】本発明は、このような従来の燃料電池の電極の課題を考慮し、安全性や電池性能の観点から溶剤や界面活性剤を用いず、ガス拡散のための造孔材等も用いることなく、簡便でしかも高性能な電極とその電極触媒の製造方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の燃料電池用電極は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面あるいは多孔質導電性電極基材上に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着し形成したものである。

【0007】また、本発明の燃料電池用電極の製造方法は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着させ電極を形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法である。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態にかかる燃料電池用電極とその製造方法について図面を参照して述べる。

【0009】本発明の燃料電池用電極は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面あるいは多孔質導電性電極基材上に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着し形成したものである。

【0010】また、本発明の燃料電池用電極は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面あるいは多孔質導電性電極基材上に、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付け形成したものである。ここで、電極触媒粉末は静電的に帯電していることが望ましい。

【0011】さらに、電極触媒粉末は、貴金属を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末と高分子電解質の混合物のいずれか一つを含んでいることが望ましい。より好ましくは、電極触媒粉末は、高分子電解質のコロイド状分散液と貴金属を担持した炭素微粉末を混合後、乾燥したものであることが望ましい。

【0012】次に本発明の燃料電池用電極の製造方法は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面あるいは多孔質導電性電極基材に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着させ電極を形成する。

【0013】また、本発明の燃料電池用電極の製造方法は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面あるいは多孔質導電性電極基材上に、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付け電極を形成する。ここで、電極触媒粉末は静電的に帯電していることが望ましい。

10 【0014】さらに、電極触媒粉末は、貴金属を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水处理した炭素微粉末と高分子電解質の混合物のいずれか一つを含んでいることが望ましい。より好ましくは電極触媒粉末は、高分子電解質のコロイド状分散液と貴金属を担持した炭素微粉末を混合後、乾燥したものであることが望ましい。

20 【0015】また、本発明の燃料電池用電極の製造方法は、これらの方法で作製した電極と高分子電解質膜とを熱的に接合していることが好ましい。ここで高分子電解質膜は高分子電解質の溶液を予め塗布してあることが望ましい。

30 【0016】以上のように、本発明による電極を用いれば電池性能に悪影響を及ぼすと考えられる溶媒や界面活性剤を用いる必要がない。また、造孔材を入れることなくガス拡散が良好な電極構造が得られるため燃料電池用電極としては最適である。さらに、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けることにより、ミクロ的に膜の中に電極粉末の粒子が埋設され、電池性能がより向上するという効果ある。

40 【0017】また、本発明による電極の製造方法は、完全なドライプロセスであるため、有機溶媒等による危険性が少ない。また、形成した電極中の溶媒を乾燥させるなどの乾燥工程が不要になると共に、成形に利用されなかった電極触媒粉末を容易に回収することができ経済的にも優れている。さらに、これまで困難であった高分子電解質膜への電極の形成も、膨潤等の心配が無く非常に容易に行うことができる。また、印刷法に比べ電極塗膜の平滑性、緻密性は劣るが、逆に電極のガス拡散がより良くなるため、電極の製造方法としては優れている。電極と高分子電解質膜の接合を熱的に行うことにより、より性能の高い高分子電解質型燃料電池を得ることができる。

【0018】

【実施例】（実施例1）図1に示すように、まず初めに、電極触媒粉末1を窒素ガスを用いて樹脂製の管2中に高速で送り込み自己摩擦帯電させた。この自己摩擦帯電した電極触媒粉末を高分子電解質膜3を配置した装置に送り、アースされた高分子電解質膜3上に付着した。

50 高分子電解質膜3上には、60mm角にカットされたマ

スキング用の枠4が配置されており、マスキングされていない部分に電極触媒粉末1を付着して電極を形成した。この方法は一種の静電粉体塗装の原理を応用したものであり、一般的には粉末状の粒子（塗料）を電界中に送ったり、自己摩擦させたりして帯電し、アースされた被塗物上に付着するものである。この原理は、塗料中に有機溶媒などを含まず再回収なども容易なことから、塗料の無公害化や省資源化の観点から近年、建材、道路資材、電気機器、自動車などの幅広い分野で使用されている。電極触媒粉末1には、25wt%白金担持カーボン粉末をNafion溶液と混合して作成した、高分子電解質が被覆された白金担持カーボン粉末を用い、高分子電解質膜にはNafion膜（Dupont製、Nafion112）を使用した。形成した電極の厚みは約30μmとなっていた。このように高分子電解質膜3の片面に電極を形成した後もう一方の面にも同様に電極を形成した後、電極と同サイズにカットしたカーボンペーパー（東レ製、膜厚360μm）でその電極を挟みこみ、これを単電池測定用の装置に組み込んで単電池を構成した。このカーボンペーパーは予めND-1溶液（ダイキン工業製）中に浸漬後焼成し撥水処理が施されたものを使用した。

【0019】ここで、比較のために現在一般的に用いられているスクリーン印刷法を用いて電極を作成した例を示す。スクリーン印刷法を用いる場合は、高分子電解質膜上に印刷することは困難であるため、従来広く行われてい電極基材上に印刷を行った。まず、電極触媒粉末に溶媒として、電極触媒粉末の3倍量のブタノールを加え、これに市販の界面活性剤（日本サーファクタント工業製、NP-10）を数滴加えボールミル法により混合し、スクリーン印刷用のインクを作成した。これを100メッシュのスクリーンを用いてカーボンペーパー上に印刷した。その後、80℃で十分乾燥し、溶媒を取り除いた2枚の電極を高分子電解質膜を挟んで配し、先と同様に単電池を構成した。これらの単電池は、燃料極に水素ガスを、空気極に空気を流し、電池温度を80℃、燃料利用率を90%、空気利用率を30%、ガス加湿は水素ガスを75℃、空気を65℃の露点になるように調整した。このときの電池の電流-電圧特性を、この比較例と本実施例とを比較して図2に示す。これよりスクリーン印刷による電極を用いた場合よりも、本実施例の電極を用いた電池の方が特性が高くなることが分かった。

【0020】次に、帯電させた電極触媒粉末を、先に用いたカーボンペーパー5上に付着させて電極を作成した。高分子電解質膜上に電極を形成したときと同様に、まず電極触媒粉末1を窒素ガスをを用いてPTFE管2中に高速で送り自己摩擦帯電させた。この自己摩擦帯電した電極触媒粉末をカーボンペーパーを配した図1と同様の装置に送り、カーボンペーパー上に付着させた。このようにして形成した電極は図3に示す構造となっている。図4

には比較のため、先のカーボンペーパー上にスクリーン印刷した電極の構造を示した。これより本実施例の静電的に帯電させた電極触媒粉末から電極を作成した場合には、電極中にガスの拡散が容易に行える微細な孔6が電極全体に形成されており電極構造としては最適であることがわかる。これに対しスクリーン印刷による電極は、カーボンペーパー上に緻密に形成されており、この微細な孔が少なく電極全体に形成されていないことが分かる。この本実施例の、カーボンペーパー上に形成した電極を用いて先と同様に単セルを構成し、同条件で電池特性を調べた。この結果をスクリーン印刷したものと比較して図5に示す。これよりスクリーン印刷による電極を用いたものよりも本実施例の電極を用いた電池の方が性能的にも優れることが分かった。

【0021】これらの結果より、本実施例で採用した電極触媒粉末を帯電させて高分子電解質膜上あるいはカーボンペーパー上に付着させ形成した電極は従来法に比べて構造的にも性能的にも優れていることが分かった。

【0022】また、このような電極の製造方法は、従来法に比べ、有機溶媒などを含まないため無公害化の観点から有効である。また、付着せず残った電極触媒粉末は再回収できるため電極の低コスト化、省資源化の観点からも優れている。さらに、この方法によって作成した電極の特性も単電池を組み立てて電池性能を評価した結果、従来法より優れていることが分かった。本発明では、静電的に帯電させる方法として自己摩擦帯電を採用したが、静電的に電極触媒粉末を帯電させることのできる方法であればこれ以外のものでも構わない。また、用いる装置に関してもロール上の表面に静電的に帯電した電極触媒粉末を転写して高分子電解質膜やカーボンペーパー上に付着させる方法でも良く、本発明が適用できるものであればどんなものでも構わない。使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく形状も本実施例に限るものではない。

【0023】（実施例2）実施例1で用いた電極触媒粉末1を、図6に示すような、窒素ガスで噴出することが出来るスプレーガン7を用いて、高分子電解質膜3上に吹き付けて電極を形成した。吹き付け距離は40cmで、吹き付け時間は3秒とした。高分子電解質膜3上には、60mm角にカットされたマスキング用の枠4が配置されており、この間の部分に電極触媒粉末1を付着して電極を形成した。高分子電解質膜3についても実施例1と同じものを使用した。このようにして形成した電極を図7に示す。これより電極触媒粉末1は、高分子電解質膜3の中に突き刺さるような形で定着していることが分かった。また、形成された電極中にはガスの拡散が容易に行える微細な孔が電極全体に存在していることが分かった。

【0024】このように高分子電解質膜3の片面に電極

10

20

30

40

50

を形成した後、もう一方の面にも同様に電極を形成し、実施例 1 と同様の材料、構成で単電池を組み立て、同条件下で電池特性を調べた。図 8 は、この時の電流-電圧特性を、実施例 1 と同様にスクリーン印刷法で作成した電極を用いたものと比較して示した。これより電極触媒粉末を、スプレーガンを用いて高分子電解質膜上に吹き付けて作成した電極を用いたものの方が電池性能が高いことが分かった。

【0025】次に、電極触媒粉末を 60 mm 角のカーボンペーパー上にスプレーガンで吹き付けて電極を形成した。吹き付け条件は、先の高分子電解質上に吹き付けた場合と同じである。このようにして作成した電極を用いて、先と同様に単セルを構成し、同条件下で電池特性を調べた。この結果、高分子電解質膜に形成したものとほぼ同等 (0.3 A/cm² で 0.70 V) の電池特性が得られた。

【0026】これらの結果より、本実施例で採用した電極触媒粉末を高分子電解質膜上あるいはカーボンペーパー上にスプレーガンで吹き付けて形成した電極は従来法に比べて構造的にも性能的にも優れていることが分かった。特に、高分子電解質膜に形成した場合、高分子電解質膜の内部に突き刺さるような形で電極が形成されることから、有効電極反応面積が向上して電池性能が従来法よりも向上しており、また条件を変えることによりさらなる特性の向上が期待できる。また、このような電極の製造方法は、従来法に比べ、有機溶媒などを含まないため無公害化の観点から有効である。また、付着せず残った電極触媒粉末は再回収できるため電極の低コスト化、省資源化の観点からも優れている。さらに、この方法によって作成した電極の特性も単電池を組み立てて電池性能を評価した結果、従来法より優れていることが分かった。

【0027】本発明では、スプレーガンによる吹き付けを行ったが、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けることができるものであればこれ以外の方法であっても構わない。作成する電極面積が大きくなった場合にはスプレーガンを X-Y 軸でコントロールして大面積な電極を均一に作成することも可能であり、本発明が適用できるものであればどんなものでも構わない。使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【0028】(実施例 3) 本実施例では、実施例 2 で用いたスプレーガンを用いて、電極触媒粉末をアースされた高分子電解質膜上に吹き付けて電極を形成した。電極触媒粉末は、実施例 1 で使用した静電的に帯電させたものを使用した。つまり、樹脂製の管内を窒素ガスと共に電極触媒粉末を高速で送り、その先端にスプレーガンを取り付けたものを使用した。吹き付け条件等は実施例 2 と同じにした。高分子電解質膜についても実施例 2 と同

じものを使用した。このように高分子電解質膜の片面に電極を形成した後、もう一方の面にも同様に電極を形成し、実施例 2 と同様の材料、構成で単電池を組み立て、同条件下で電池特性を調べた。図 9 は、この時の電流-電圧特性を実施例 2 と同様にスクリーン印刷法で作成した電極を用いたものおよび実施例 2 の電極を用いたものと比較して示した。これより帯電させた電極触媒粉末を、スプレーガンを用いて高分子電解質膜上に吹き付けて作成した電極を用いたものは、従来法、実施例 2 よりも電池性能が高くなることが分かった。

【0029】次に、静電的に帯電した電極触媒粉末を 60 mm 角のカーボンペーパー上にスプレーガンで吹き付けて電極を形成した。吹き付け条件は先の高分子電解質上に吹き付けた場合と同じである。このようにして作成した電極を用いて先と同様に単セルを構成し、同条件下で電池特性を調べた。この結果、高分子電解質膜に形成したものと同様に従来法、実施例 2 よりも性能がよくなることが分かった。

【0030】これらの結果より、本実施例で採用した静電的に帯電させた電極触媒粉末を高分子電解質膜上あるいはカーボンペーパー上にスプレーガンで吹き付けて形成した電極は従来法に比べて優れていることが分かった。また、実施例 2 で用いた電極よりも性能が優れていることが分かった。これは、キャリアガスによる吹き付け効果に静電気力が加わって高分子電解質膜あるいはカーボンペーパーとの付着力が高まったためと考えられる。また、このような電極の製造方法も、従来法に比べ、有機溶媒などを含まないため無公害化の観点から有効である。また、付着せず残った電極触媒粉末は再回収できるため電極の低コスト化、省資源化の観点からも優れている。さらに、この方法によって作成した電極の特性も単電池を組み立てて電池性能を評価した結果、従来法より優れていることが分かった。

【0031】本発明では、スプレーガンによる吹き付けを行ったが、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けることができるものであればこれ以外の方法であっても構わない。また、実施例 2 と同様に作成する電極面積が大きくなった場合にはスプレーガンを X-Y 軸でコントロールして大面積な電極を均一に作成することも可能であり、本発明が適用できるものであればどんなものでも構わない。使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【0032】(実施例 4) 本実施例では、実施例 3 で用いたスプレーガンを用いて、静電的に帯電させた電極触媒粉末をアースされた高分子電解質膜上に吹き付けて電極を形成した。ここで電極触媒粉末には白金を担持したカーボン (A) と、実施例 1 ~ 3 で使用した白金担持カーボン粉末を Nafion 溶液と混合して作成した高分子電解質が被覆された白金担持カーボン粉末 (B)、お

よび白金担持カーボン粉末とPTFE担持カーボン粉末の混合物をNafion溶液と混合して作成した高分子電解質が被覆された白金担持カーボン粉末とPTFE担持カーボン粉末の混合物(C)の3種類を用いた。吹き付け条件等は実施例3と同じにした。高分子電解質膜についても実施例3と同じものを使用した。このように高分子電解質膜の片面に電極を形成した後、もう一方の面にも同様に電極を形成し、実施例3と同様の材料、構成で単電池を組み立て、同条件下で電池特性を調べた。表1に0.3A/cm²で電池を放電した場合の電池電圧をスクリーン印刷による電極を用いた従来法のものと比較して示す。

【0033】

【表1】

	電池電圧
電極触媒粉末A	710mV
電極触媒粉末B	725mV
電極触媒粉末C	730mV
従来例	675mV

【0034】これより、電極触媒粉末A～Cのどれを用いた場合にも従来法よりも電池性能が高くなることが分かった。特に電極触媒粉末Cを用いたものがA、Bを用いたものよりも優れていた。これは撥水カーボンとしてPTFE担持カーボン粉末を加えているため、電極触媒層中のガス拡散、撥水性が向上したためと考えられる。同様にカーボンペーパー上に電極を形成した場合にも同様な傾向が見られた。

【0035】これらの結果より、本実施例で採用した静電的に帯電させた電極触媒粉末A～Cを高分子電解質膜上あるいはカーボンペーパー上にスプレーガンで吹き付けて形成した電極は従来法に比べて優れていることが分かった。また、このような電極の製造方法も、従来法に比べ、有機溶媒などを含まないため無公害化の観点から有効である。また、付着せず残った電極触媒粉末は再回収できるため電極の低コスト化、省資源化の観点からも

優れている。さらに、この方法によって作成した電極の特性も単電池を組み立てて電池性能を評価した結果、従来法より優れていることが分かった。

【0036】本発明では、電極触媒粉末に白金を担持したカーボン(A)と、実施例1～3で使用した白金担持カーボン粉末をNafion溶液と混合して作成した高分子電解質が被覆された白金担持カーボン粉末(B)、および白金担持カーボン粉末とPTFE担持カーボン粉末の混合物をNafion溶液と混合して作成した高分子電解質が被覆された白金担持カーボン粉末とPTFE担持カーボン粉末の混合物(C)に白金を担持したカーボンを用いたが、貴金属は白金以外のルテニウム、金、パラジウムなどでも良く、撥水处理を行うフッ素樹脂もPTFEに限るものではない。また、ここではA～Cのうちの一つを用いたが、これらが混合されたものでも、これらを順次形成して積層して用いることもできる。使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【0037】(実施例5)本実施例では、実施例3で用いたスプレーガンを用いて、静電的に帯電させた電極触媒粉末をアースされた高分子電解質膜上に吹き付けて電極を形成した。ここで使用した電極触媒粉末は、以下のようにして作成した。まず、白金担持カーボン粉末を酢酸ブチル中に分散させる。これに高分子電解質溶液を(旭硝子製、9wt%Flemion溶液)を滴下混合して高分子電解質のコロイドを白金担持カーボン粉末に担持する。これを100℃で真空乾燥して作成した。吹き付け条件等は実施例2と同じにした。高分子電解質膜についても実施例3と同じものを使用した。このように高分子電解質膜の片面に電極を形成した後、もう一方の面にも同様に電極を形成し、実施例3と同様の材料、構成で単電池を組み立て、同条件下で電池特性を調べた。0.3A/cm²で電池を放電した場合の電池電圧は、730mVで、実施例4で電極触媒粉末Bを用いて作成した電極を用いたものよりも優れた性能を示した。これは、本発明による電極触媒を用いると、微細構造が変化して、従来電極反応に利用されなかった白金が反応に利用され、白金の利用率が向上するためと考えられる。

【0038】これらの結果より、本実施例で採用した電極触媒粉末を高分子電解質膜上あるいはカーボンペーパー上にスプレーガンで吹き付けて形成した電極は従来法に比べて優れていることが分かった。また、このような電極の製造方法も、従来法に比べ、有機溶媒などを含まないため無公害化の観点から有効である。また、付着せず残った電極触媒粉末は再回収できるため電極の低コスト化、省資源化の観点からも優れている。さらに、この方法によって作成した電極の特性も単電池を組み立てて電池性能を評価した結果、従来法より優れていることが分かった。

【0039】本発明では、高分子電解質のコロイド状分散液と貴金属を担持した炭素微粉末を混合後熱的に処理し多ものを用いたが、貴金属は白金以外のルテニウム、金、パラジウムなどでも良く、使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【0040】（実施例6）本実施例では、実施例2で用いたスプレーガンを用いて、電極触媒粉末を高分子電解質膜上に吹き付けて電極を形成した。吹き付け条件等は実施例2と同じにした。高分子電解質膜についても実施例2と同じものを使用した。このように高分子電解質膜の片面に電極を形成した後、もう一方の面にも同様に電極を形成した。この後、電極と同サイズにカットした撥水処理を施されたカーボンペーパー（東レ製、膜厚360 μ m）で挟み、金型に設置して130 $^{\circ}$ Cで1分間、50kg/cm²でホットプレスを行い、高分子電解質と電極との接合体（MEA）を作成した。これを実施例2と同様の材料、構成で単電池を組み立て、実施例2と同じ条件下で電池特性を調べた。図10は、この電池の電流-電圧特性を実施例2の電極を用いたものと比較して示したものである。これより本実施例のものは実施例2のホットプレス処理を行わなかったものに比べて電池性能が高くなることが分かった。これは、ホットプレスを行うことにより、高分子電解質膜と電極との接合がより密接になり、ミクロ的な電極反応面積が増大したものと考えられる。

【0041】次に、予め高分子電解質膜の両面に高分子電解質溶液（旭硝子製、9wt%Flemion溶液）を塗布して溶媒を乾燥させた高分子電解質膜を用いて、先と同様に電極を形成しホットプレス処理を行ったMEAを作成した。これを用いて単電池を組み立て電池特性を調べた。この結果、予め高分子電解質溶液を塗布した高分子電解質膜を用いたものは、未処理のものよりもさらに特性が向上することが分かった。

【0042】これらの結果より、本実施例で採用した高分子電解質膜と電極をホットプレス処理したMEAは、ホットプレスしない場合よりも電池性能が向上することが分かった。また、高分子電解質膜の表面には予め高分子電解質溶液を塗布しておくことでさらに性能の向上が図れることが分かった。

【0043】本実施例では高分子電解質膜に電極を形成した後ホットプレス処理を行ったが、多孔質導電性電極基材上に電極を形成してからホットプレス処理を行っても構わない。また、熱的処理の方法もホットプレスに限られるものではなく、本発明が適用できるものであればどんなものであっても構わない。本実施例では、スプレーガンによる吹き付けを行ったが、静電的に電極を形成する方法を用いても良い。使用する高分子電解質膜や高分子電解質溶液、多孔質導電性基材に関しても本実施

例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【0044】

【発明の効果】以上実施例の説明から明らかなように、本発明による電極を用いれば電池性能に悪影響を及ぼすと考えられる溶媒や界面活性剤を用いる必要がない。また、造孔材を入れることなく適度な細孔分布を持つ電極構造が得られるため燃料電池用電極としては最適である。さらに、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けることにより、ミクロ的に膜の中に電極粉末の粒子が埋設され、電池性能がより向上するという効果ある。

【0045】また、本発明による電極の製造方法は、完全なドライプロセスであるため、有機溶媒等による危険性が少ない。また、形成した電極中の溶媒を乾燥させるなどの乾燥工程が不要になると共に成形に利用されなかった電極触媒粉末を容易に回収することができ経済的にも優れている。さらに、これまで困難であった高分子電解質膜への電極の形成も非常に容易に行うことができる。また、印刷法に比べ電極塗膜の平滑性、緻密性が出ないことが、逆に電極のガス拡散をより良くするため、電極の製造方法として優れている。

【0046】さらに、電極と高分子電解質膜の接合を熱的に行うことにより、より性能の高い高分子電解質型燃料電池を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例で用いた装置を示す図である。

【図2】本発明の第1の実施例の電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池単セルの電流と電圧の関係を示す図である。

【図3】本発明の第1の実施例で作製した電極を示す図である。

【図4】従来例の電極を示す図である。

【図5】本発明の第1の実施例の電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池単セルの電流と電圧の関係を示す図である。

【図6】本発明の第2の実施例で用いた装置を示す図である。

【図7】本発明の第2の実施例で作製した電極を示す図である。

【図8】本発明の第2の実施例の電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池単セルの電流と電圧の関係を示す図である。

【図9】本発明の第3の実施例の電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池単セルの電流と電圧の関係を示す図である。

【図10】本発明の第6の実施例の電極を用いて作製した高分子電解質型燃料電池単セルの電流と電圧の関係を示す図である。

【符号の説明】

13

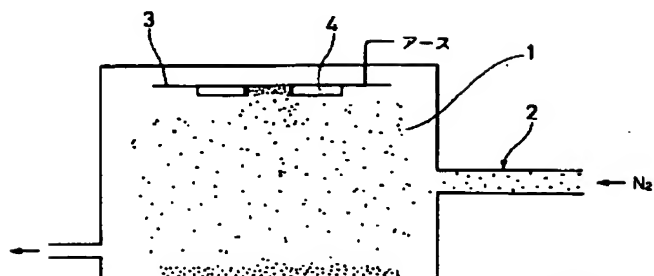
14

- 1 電極触媒粉末
- 2 樹脂製管
- 3 高分子電解質膜
- 4 マスキング枠

- * 5 カーボンペーパー
- 6 孔
- 7 スプレーガン

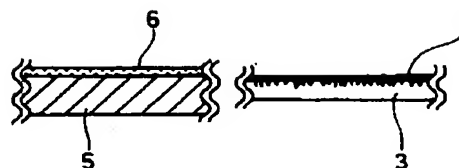
*

【図1】



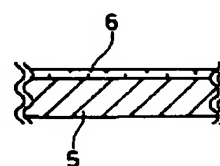
- 1 電極触媒粉末
- 2 樹脂製管
- 3 高分子電解質膜
- 4 マスキング枠
- 5 カーボンペーパー
- 6 孔
- 7 スプレーガン

【図3】

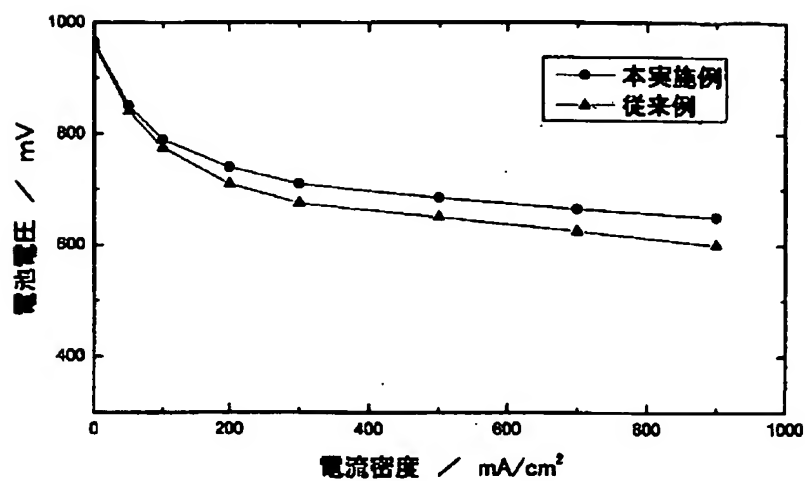


【図7】

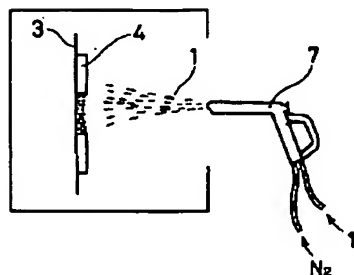
【図4】



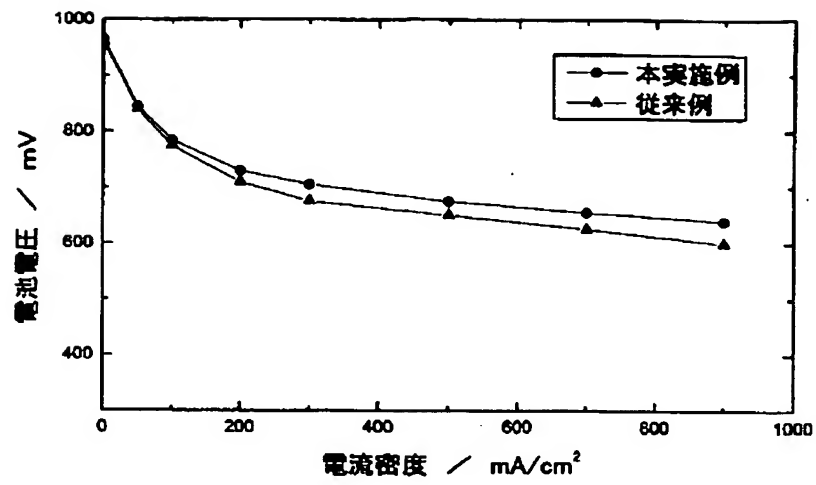
【図2】



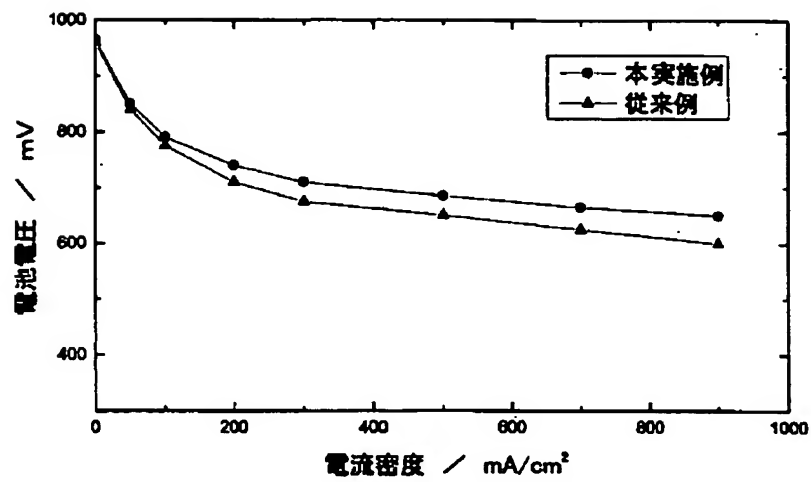
【図6】



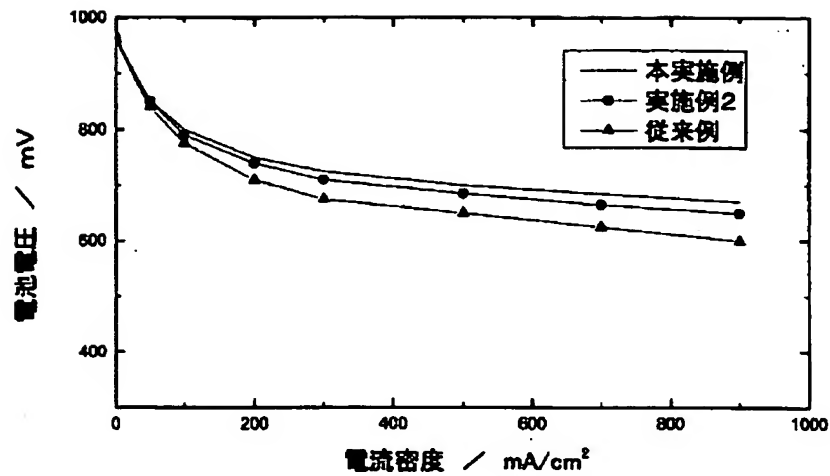
【図5】



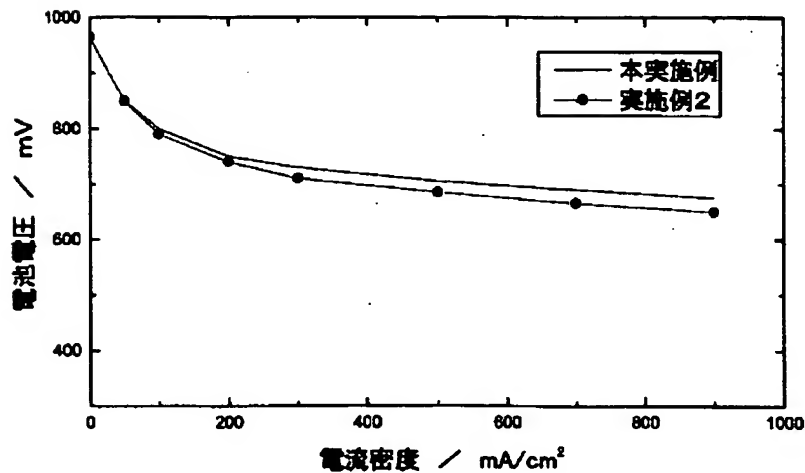
【図8】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

(72)発明者 菅原 靖
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 船越 康友
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 仲川 浩司
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 松本 敏宏
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第7部門第1区分
 【発行日】平成13年8月3日(2001.8.3)

【公開番号】特開平11-288728
 【公開日】平成11年10月19日(1999.10.19)
 【年通号数】公開特許公報11-2888
 【出願番号】特願平10-87509
 【国際特許分類第7版】

H01M 4/86
 4/88
 4/92

【F I】

H01M 4/86 Z
 4/88 K
 4/92

【手続補正書】
 【提出日】平成12年8月30日(2000.8.30)

【手続補正1】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】特許請求の範囲
 【補正方法】変更
 【補正内容】
 【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着して形成した電極であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項2】 多孔質導電性電極基材上に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着して形成した電極であることを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項3】 前記電極触媒粉末が貴金属触媒を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、のいずれか一つを含んでなることを特徴とする請求項1または2に記載の燃料電池用電極。

【請求項4】 高分子電解質膜の少なくとも一方の面に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着させ電極を形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項5】 多孔質導電性電極基材上に、静電的に帯電させた電極触媒粉末を付着させ電極を形成することを特徴とする燃料電池用電極の製造方法。

【請求項6】 前記電極触媒粉末は、貴金属を担持した炭素微粉末、貴金属を担持した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、貴金属を担持した炭素微粉末とフッ素樹脂で撥水処理した炭素微粉末と高分子電解質の混合物、のいずれか一つを含んでなることを特徴とする請求項4または5に記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項7】 熱的に前記高分子電解質膜と前記電極を接合する工程を付加したことを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項8】 前記高分子電解質膜が、少なくとも一方の面に前記高分子電解質の溶液を塗布してなることを特徴とする請求項7に記載の燃料電池用電極の製造方法。

【手続補正2】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更
 【補正内容】

【0010】また、本発明に関連する技術の燃料電池用電極は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面あるいは多孔質導電性電極基材上に、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付け形成したものである。ここで、電極触媒粉末は静電的に帯電していることが望ましい。

【手続補正3】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0013

【補正方法】変更
 【補正内容】

【0013】また、本発明に関連する技術の燃料電池用電極の製造方法は、高分子電解質膜の少なくとも一方の面あるいは多孔質導電性電極基材上に、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付け電極を形成する。ここで、電極触媒粉末は静電的に帯電していることが望ましい。

【手続補正4】
 【補正対象書類名】明細書
 【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更
 【補正内容】

【0016】以上のように、本発明による電極を用いれ

ば電池性能に悪影響を及ぼすと考えられる溶媒や界面活性剤を用いる必要がない。また、造孔材を入れることなくガス拡散が良好な電極構造が得られるため燃料電池用電極としては最適である。さらに、本発明に関連する技術としては、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けることにより、ミクロ的に膜の中に電極粉末の粒子が埋設され、電池性能がより向上するという効果がある。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正内容】

【0027】本実施例では、スプレーガンによる吹き付けを行ったが、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けることができるものであればこれ以外の方法であっても構わない。作成する電極面積が大きくなった場合にはスプレーガンをX-Y軸でコントロールして大面積な電極を均一に作成することも可能であり、本発明が適用できるものであればどんなものでも構わない。使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】本実施例では、スプレーガンによる吹き付けを行ったが、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けることができるものであればこれ以外の方法であっても構わない。また、実施例2と同様に作成する電極面積が大きくなった場合にはスプレーガンをX-Y軸でコントロールして大面積な電極を均一に作成することも可能であり、本発明が適用できるものであればどんなものでも構わない。使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0039

【補正方法】変更

【補正内容】

【0039】本実施例では、高分子電解質のコロイド状分散液と貴金属を担持した炭素微粉末を混合後熱的に処理し多ものを用いたが、貴金属は白金以外のルテニウム、金、パラジウムなどでも良く、使用する高分子電解質膜や多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。

【手続補正8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正内容】

【0043】

【補正の内容】本実施例では高分子電解質膜に電極を形成した後ホットプレス処理を行ったが、多孔質導電性電極基材上に電極を形成してからホットプレス処理を行っても構わない。また、熱的処理の方法もホットプレスに限られるものではなく、本発明が適用できるものであればどんなものであっても構わない。本実施例では、スプレーガンによる吹き付けを行ったが、静電的に電極を形成する方法を用いても良い。使用する高分子電解質膜や高分子電解質溶液、多孔質導電性基材に関しても本実施例で用いた以外の材料を用いてもよく、形状も本実施例に限るものではない。なお、上記の各実施例に記載した本発明に関連する技術としては、さらに、電極触媒粉末をキャリアガスと共に吹き付けることにより、ミクロ的に膜の中に電極粉末の粒子が埋設され、電池性能がより向上するという効果がある。

【手続補正9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0044

【補正方法】変更

【補正内容】

【0044】

【発明の効果】以上実施例の説明から明らかなように、本発明による電極を用いれば電池性能に悪影響を及ぼすと考えられる溶媒や界面活性剤を用いる必要がない。また、造孔材を入れることなく適度な細孔分布を持つ電極構造が得られるため燃料電池用電極としては最適である。